



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B32B 15/08	A1	(11) 国際公開番号 WO97/23349
		(43) 国際公開日 1997年7月3日(03.07.97)

(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03741	(22) 国際出願日 1996年12月20日(20.12.96)	(74) 代理人 弁理士 太田明男(OHTA, Akio) 〒100 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 東洋鋼板株式会社内 Tokyo, (JP)
(30) 優先権データ 特願平7/349446 1995年12月22日(22.12.95)	JP	(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, KE, KG, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO特許 (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 歐州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋鋼板株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 Tokyo, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 林 芳夫(HAYASHI, Yoshio)[JP/JP] 〒744 山口県下松市大字末武中53番地の5 Yamaguchi, (JP)		
田熊幸治(TAKUMA, Koji)[JP/JP] 〒744 山口県下松市大字末武下1200番地 Yamaguchi, (JP)		
杉本義之(SUGIMOTO, Yoshiyuki)[JP/JP] 〒744 山口県光市虹が丘3丁目31-14番地 Yamaguchi, (JP)		
岡田秀俊(OKADA, Hidetoshi)[JP/JP] 〒744 山口県下松市大字西豊井1926番地の1 Yamaguchi, (JP)		
小役丸泰宏(KOYAKUMARU, Yasuhiro)[JP/JP] 〒744 山口県下松市大字生野屋940番地の7 Yamaguchi, (JP)		

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING VINYL CHLORIDE STEEL PLATES HAVING FILM OF HIGH HARDNESS

(54) 発明の名称 高硬度な皮膜を有する塩ビ鋼板の製造方法

(57) Abstract

A method of manufacturing by a plastisol method vinyl chloride steel plates having excellent properties, i.e. a high film hardness, a high impression resistance and a high bleed resistance. To obtain such a vinyl chloride steel plate, plastisol using a small amount of plasticizer and having a low viscosity which is produced by compounding a special plasticizer with a polyvinyl chloride resin having special particle diameter distribution is applied to the surface of a steel plate via a layer of a bonding agent.

(57) 要約

塗膜硬度、耐圧痕性、耐ブリード性などの特性に優れる塩ビ鋼板をプラスチゾル法で製造する方法を提供する。このため本発明では、鋼板上に接着剤層を介して、特定の粒子径分布を有するポリ塩化ビニル樹脂に対して特定な可塑剤を配合した低可塑剤量でかつ低粘度なプラスチゾルを塗装する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レストニア	SDE	スードアン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SEG	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルク	SI	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SK	スロバキア共和国
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SSN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SZ	スワジランド
BF	ブルガニア・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TG	チーノード
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TJ	トーゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	VI	ヴァイア共和国	TM	タジキスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリー	MW	マラウイ	USS	ウガンダ
CG	コンゴー	JP	日本	MX	メキシコ	UZ	米国
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジエール	VN	ウズベキスタン共和国
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	YU	ヴィエトナム
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー		ユーゴスラビア
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PT	ポーランド		
DE	ドイツ	LK	リヒテンシュタイン	PL	ポルトガル		
DK	デンマーク		スリランカ	RO	ルーマニア		

明細書

高硬度な皮膜を有する塩ビ鋼板の製造方法

5 技術分野

本発明は、高硬度で耐圧痕性、耐ブリード性（可塑剤）にすぐれ、かつ、加工性、意匠性にすぐれた塩ビ鋼板の製造方法に関する。

背景技術

10 塩ビ鋼板は、加工性、耐食性、耐候性及び意匠性などの特性に優れしており、建材、電気機器、車両、家具などの広い分野に適用されている。

15 塩ビ鋼板の製造方法は、プラスチゾル法とフィルム積層法に大別される。プラスチゾル法では、ポリ塩化ビニル樹脂、可塑剤、安定剤、顔料などからなるプラスチゾルを接着剤層を介して鋼板上に所定の厚みに塗装した後、加熱によって塗膜をゲル化した後、皮膜にエンボス加工を行って製造される。

しかし、プラスチゾル法で製造された塩ビ鋼板は一般的に塗膜が軟質であり、フィルム積層法で製造された塩ビ鋼板に比べ、塗膜の硬度、耐圧痕性、耐ブリード性などの特性が劣る。プラスチゾル法においては、ポリ塩化ビニル樹脂、可塑剤、安定剤、顔料、希釈剤などからなるプラスチゾルを鋼板上にロールコーテー等の方法で塗装されるのでプラスチゾル粘度を一定の範囲にする必要がある。そこで、通常はポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して可塑剤を40～60重量部配合したプラスチゾルが用いられており、フィルム積層法に比べて、塗膜中の可塑剤が多くなって塗膜が軟質になる。この結果、製品が積載されて塗膜表面に大きな圧力がかかった時、エンボス模様が押しつぶされ易くなつて耐圧痕性に問題があり、また、塗膜中の可塑剤が表面に移行し易くなつて耐ブリード性に問題がある。

これらのプラスチゾル法の欠点を改良する方法として、ポリ塩化ビニル樹脂あるいは可塑剤の選択ならびに希釈剤の使用などの面から低可塑剤で塗装可能な粘度を有するプラスチゾルの検討がなされてきたが、特性の改善には限界があった。

- 2 -

そこで、プラスチゾル中に液状の重合性可塑剤を配合し、ゲル化時の加熱によって硬化する方法、あるいは硬化後さらに紫外線を照射して塗膜を硬化する方法（特公昭44-31818、特公昭50-22580、特公昭57-9593など）が提案されている。また、プラスチゾル中にアクリル系重合体粉末を配合する方法及びアクリル系重合体粉末と加熱硬化あるいは紫外線硬化可能なモノマー、オリゴマーを配合する方法（特公平5-31467、特公平4-76747など）が提案されている。しかし、これらの方法はいずれもポリ塩化ビニル樹脂に比べて数倍も高価な配合剤を用いており、経済的には大きな問題がある。

以上記載したように、プラスチゾル法で製造された塩ビ鋼板の塗膜は一般に軟質であり種々な欠点を有している。また、これらの問題点を解決する方法として提案されている方法は、いずれの方法もポリ塩化ビニル樹脂に比べて高価な配合剤を用いる方法であり、経済的に問題がある。本発明は、プラスチゾル法で製造される塩ビ鋼板の上記の欠点を解決しようとするものであり、塗膜の硬度、耐圧痕性、耐ブリード性などの特性に優れ、かつ経済性にすぐれる塩ビ鋼板を製造する方法を提供する。また、本発明は、プラスチゾルの低可塑剤量での低粘度化をはかった。

発明の開示

このような課題に対し、本発明は鋼板表面に公知の接着剤を塗布し加熱により焼き付けを行った後、特定の粒子径分布を有するポリ塩化ビニル樹脂粉末と特定な可塑剤をポリ塩化ビニル樹脂粉末100重量部に対して20～40重量部配合し、さらに公知の顔料、安定剤を配合した低可塑剤量で低粘度なプラスチゾルを被覆することを特徴とする。

すなわち本発明の塩ビ鋼板の製造方法は、95重量%以上が粒子径0.5～4.0μmであり、かつ15～40重量%が0.5～3μm未満で1～3μmにピークを有し、かつ55～80重量%が3～40μmで8～15μmにピークを有する2ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末A100重量部に対して、可塑剤として炭素数7～9のアルコール成分から成るフタル酸エステル5～25重量部と炭素数8～10のアルコール成分から成るアジピン酸エステル5～15重量部でか

つ総量として20～40重量部配合し、さらに公知の顔料、安定剤を配合したプラスチゾルを被覆することを特徴とする。

また、95重量%以上が粒子径0.5～40μmであり、かつ15～40重量%が0.5～3μm未満で1～3μmにピークを有し、かつ55～80重量%が53～40μmで8～15μmにピークを有する2ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末A 60～95重量部と90重量%以上が粒子径10～60μmであり、かつ20～40μmにピークを有するポリ塩化ビニル樹脂粉末B 5～40重量部でかつAとBの合計100重量部に対して、可塑剤として炭素数7～9のアルコール成分から成るフタル酸エステル5～25重量部と炭素数8～10のアルコール成分から成るアジピン酸エステル5～15重量部でかつ総量として20～40重量部配合し、さらに公知の顔料、安定剤を配合したプラスチゾルを被覆することを特徴とする。

図面の簡単な説明

15 図1は、従来の1ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末の粒子径分布図である。

図2は、本発明の方法による2ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末Aの粒子径分布図の一例である。

20 図3は、本発明の方法による粗粒のポリ塩化ビニル樹脂粉末Bの粒子径分布図の一例である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の方法において、鋼板として、冷延鋼板及び冷延鋼板に亜鉛めっき、クロムめっき、すずめっき、ニッケルめっき、アルミニウムめっき、鉛めっきあるいはこれらの金属の合金めっきならびに複層めっきを行った鋼板あるいはさらにこれらのめっき鋼板の上層にクロメート処理、リン酸塩処理等の化成処理を施した鋼板を使用することが可能である。また、その目的に応じてステンレス鋼板、アルミニウム板を選択することもできる。

本発明の方法で、鋼板と塩ビ塗膜の接着のために、アクリル樹脂、ポリエステ

ル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂あるいはアクリルゴムなどを主成分とする公知の接着剤を用いることができる。鋼板表面に、皮膜厚3～10μmになるよう被覆した後、160～250℃で1分間加熱することによって焼き付けを行い、続いてプラスチゾルを塗布する。

5 本発明にあたり、塗布されるプラスチゾルの組成及び性状と得られた塩ビ鋼板の特性について詳細に試験を行った結果、通常のプラスチゾル法で製造された塩ビ鋼板の塗膜の硬度、耐圧痕性、耐ブリード性などの特性がフィルム積層法に比べて劣る最も大きな原因是、塗膜中の可塑剤量の差にあることがわかった。フィルム積層法で用いるフィルムは一般にカレンダー加工法で製造されており、フィルム中の可塑剤量をほぼ任意の割合にすることが可能であって、塩ビ鋼板用途ではポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して25～40重量部配合されている。これに対して、プラスチゾル法の場合、プラスチゾルを鋼板上にロールコーティングなどで所定の厚みに塗装する必要があるため、プラスチゾルの粘度を一定以下にする必要があり、通常、ポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して可塑剤を40～60重量部配合されている。この可塑剤量の差が塗膜の特性に大きく影響している。

そこで、本発明は低可塑剤量で低粘度なプラスチゾルを確立するためにポリ塩化ビニル樹脂粉末の粒子径分布及び可塑剤の選択に着目して検討を重ねてきた結果、塗膜の硬度、耐圧痕性、耐ブリード性などの特性に優れ、かつ経済性にすぐれるプラスチゾルを見い出した。

本発明のプラスチゾルに使用されるポリ塩化ビニル樹脂粉末Aは乳化重合法あるいはマイクロサスペンジョン法で製造された平均重合度500～2,500のものである。また、塩化ビニルモノマーとエチレン、プロピレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アルキルビニルエーテル、塩化ビニリデン、ジエチルマレートあるいはメタアクリル酸エステルを共重合してからなるポリ塩化ビニル系樹脂粉末を用いることができる。

一般にプラスチゾル法で塩ビ鋼板を製造する場合、図1に示す平均粒子径1～2μmで1ピークの粒子径分布のものが使用されている。そこで、低可塑剤量で低粘度を達成するためポリ塩化ビニル樹脂粉末の粒子径について鋭意検討を行っ

た結果、低可塑剤量で低粘度なプラスチゾルを得るにはプラスチゾル中のポリ塩化ビニル樹脂の充てん密度を上げる必要があり、このためには図2に一例として示す2ピークタイプの粒子径分布が好ましいことが判明した。

本発明のポリ塩化ビニル樹脂粉末Aの粒子径は、95重量%以上が粒子径0.5～4.0μmであり、かつ15～40重量%が0.5～3μm未満で1～3μmにピークを有し、かつ55～80重量%が3～40μmで8～15μmにピークを有する2ピークタイプの粒子径を有することが好ましい。粒子径40μm以上の粉末が5重量%を越えるとプラスチゾル塗装表面の仕上がりが悪くなつて好ましくない。粒子径0.5～3μmの粉末が15重量%未満で、粒子径3～40μmの粉末が80重量%を越えるとプラスチゾルのゲル化性能が低下して塗膜の強度が低下するので好ましくない。また、粒子径0.5～3μmの粉末が40重量%以上で、粒子径3～40μmの粉末が55重量%未満になるとプラスチゾル粘度が高くなり、塗装性が悪くなるので好ましくない。

また、可塑剤量20～40重量部のプラスチゾルの低粘度化についてさらに検討を行つた結果、図3に一例として示すような粗粒なポリ塩化ビニル樹脂粉末Bを配合するとさらに低粘度になり、塗装性が著しく向上することが判明した。

本発明のプラスチゾルに使用されるポリ塩化ビニル樹脂粉末Bはサスペンジョン法で製造された平均重合度500～2,000のものである。また、塩化ビニルモノマーとエチレン、プロピレン、酢酸ビニル、プロピオノン酸ビニル、アルキルビニルエーテル、塩化ビニリデン、ジエチルフマレートあるいはメタアクリル酸エステルを共重合してからなるポリ塩化ビニル系樹脂粉末を用いることができる。

ポリ塩化ビニル樹脂粉末Bの粒子径は1.0～6.0μmであり、かつ2.0～4.0μmにピークを有するものが好ましい。また、粒子径1.5～4.0μmのものが70重量%以上になるとさらに好ましい。粒子径1.0μm未満の粉末が10重量%を越えるとプラスチゾルの粘度を下げる効果が失われるので好ましくない。また、粒子径6.0μm以上のものが10重量%を越えるとプラスチゾル塗装表面の仕上がりが悪くなつて好ましくない。

本発明のプラスチゾル中のポリ塩化ビニル樹脂AとBの割合は、ポリ塩化ビニ

ル樹脂AとBの合計量100重量部とした場合、ポリ塩化ビニル樹脂A60～95重量部でポリ塩化ビニル樹脂B5～40重量部が好ましい。ポリ塩化ビニル樹脂Aが60重量部未満でポリ塩化ビニル樹脂Bが40重量部を越えるとゲル化後の塗膜強度が低下するので好ましくない。また、ポリ塩化ビニル樹脂Aが95重量部以上でポリ塩化ビニル樹脂Bが5重量部未満になるとポリ塩化ビニル樹脂Bを配合する効果が見られないので好ましくない。

次に、本発明の方法においてプラスチゾルに配合する可塑剤について検討を行った結果、公知のフタル酸エステル、トリメリット酸エステル、アジピン酸エステルなどをはじめとして各種脂肪族エステル、各種フォスフェートなどの一次可塑剤あるいは二次可塑剤を用いることができるが、プラスチゾル粘度、粘度の経時安定性、ゲル化性能及び塗膜の硬度、耐圧痕性、加工性、耐ブリード性などの特性面より炭素数7～9のアルコール成分から成るフタル酸エステルと炭素数8～10のアルコール成分から成るアジピン酸エステルの組み合わせが好ましいことが分かった。

その配合比率については、ポリ塩化ビニル樹脂粉末100重量部に対して、可塑剤として炭素数7～9のアルコール成分から成るフタル酸エステル5～25重量部と炭素数8～10のアルコール成分から成るアジピン酸エステル5～15重量部でかつ合計が20～40重量部になるように配合するのが好ましい。

炭素数7～9のアルコール成分からなるフタル酸エステルが5重量部未満で炭素数8～10のアルコール成分から成るアジピン酸エステルが25重量部以上になると塗膜の耐ブリード性が低下するので好ましくない。また、炭素数7～9のフタル酸エステルが25重量部以上で炭素数8～10のアルコール成分から成るアジピン酸エステルが5重量部未満になると低温での衝撃加工性が低下するので好ましくない。さらに、可塑剤の合計量が20重量部未満になるとプラスチゾルの粘度が高くなつて塗装性が低下するので好ましくない。また、可塑剤の合計量が40重量部以上になると塗膜の硬度が低下して耐圧痕性が低下するので好ましくない。

可塑剤として炭素数7未満のアルコール成分からなるフタル酸エステルを用いるとプラスチゾルの粘度の経時安定性が低下及び塗膜の硬度が軟質になるので好ましくない。

- 7 -

ましくない。また、炭素数10以上のアルコール成分からなるフタル酸エステルを用いるとプラスチゾルの粘度が高くなり、塗装性が低下するので好ましくない。

また、可塑剤として炭素数7未満のアルコール成分からなるアジピン酸エステルを用いると塗膜の耐ブリート性が低下するので好ましくない。また、炭素数10以上のアルコール成分からなるフタル酸エステルを用いるとプラスチゾルの粘度が高くなり、塗装性が低下するので好ましくない。

また、本発明の方法において、プラスチゾル中に公知の顔料、安定剤、各種添加剤ならびに希釈剤を配合することができる。希釈剤についてはポリ塩化ビニル樹脂100重量部に対して、10重量部未満が望ましい。10重量部以上になると塗膜に膨れが発生するので望ましくない。

本発明では、前述した特徴を持つプラスチゾルを接着剤を介して鋼板表面に30~500μmの厚さに塗布した後、210℃で1分間の加熱を行うことによつて該塗膜をゲル化した直後に所定のエンボス加工を施して塩ビ鋼板を製造する。

プラスチゾルの塗装はナイフコーティング、ロールコーティング、バーコーティングいずれの方法でも塗装可能である。

本発明のプラスチゾルの物性及び塩ビ鋼板の特性は、下記の方法で評価した。

(1) プラスチゾルの粘度

東京計器(株)製のBM型粘度計により、ローターNo.4、回転数6 rpmの条件下測定した。

(2) 塗装性及び塗膜外観の評価

プラスチゾルをナイフコーティングで鋼板上に塗布した後、加熱によりゲル化したエンボス加工前の塗膜の表面を目視により評価した。

[評価基準] ○：良好（表面平滑、すじ状あるいはぶつ等の欠陥なし）
 △：やや良好（わずかにすじ状あるいはぶつ等の欠陥あり）
 ×：不良（全面にすじ状あるいはぶつ等の欠陥あり）

(3) 塗膜の硬度

(株)島津製作所製のデュロメーター（タイプA）を用いて温度25℃で測定した。

(4) 低温衝撃加工性

デュポン衝撃加工試験機（ポンチ径：1/2インチ、荷重：1kg、落下高

さ: 50 cm) を用い、温度 0 °Cにおいて試験した後、塗膜の割れの発生を評価した。

(5) 耐圧痕性

塩ビ鋼板を 15 cm × 15 cm のサイズに切断した後、数枚を積み重ねて、その上から荷重を 3 kg/cm² 加えた状態で 40 °C、10 日間経時した。その後試験板を取り出して塗膜表面のエンボス状態を目視により評価した。

〔評価基準〕 ○: 良好 (エンボスの異常なし)

△: やや良好 (わずかにエンボスが押しつぶされている)

×: 不良 (全面にわたってエンボスが押しつぶされている)

(6) 耐ブリード性

塩ビ鋼板を 15 cm × 15 cm のサイズに切断した後、塩ビ鋼板と塩ビ鋼板の間に 2 軸延伸ポリエステルフィルムをはさんで数枚を積み重ねて、その上から荷重を 10 kg/cm² 加えた状態で 50 °C、10 日間経時した。その後試験板を取り出して塗膜面と接しているポリエステルフィルム面を目視により観察した。

〔評価基準〕 ○: 良好 (ブリードが全く認められない)

△: やや良好 (わずかに液状物質が認められる)

×: 不良 (全面にわたって液状物質が認められる)

実施例

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1 ~ 8

めっき量 20 g/m² のクロメート処理を施された板厚 0.5 mm の電気亜鉛めっき鋼板の上に公知のアクリル/エポキシ樹脂系の接着剤を乾燥皮膜厚 5 μm 塗布した後、ガスオーブンにて 230 °C で焼き付けを行い冷却した表面に表 1 ~ 2 に示す配合のプラスチゾルを塗布し、続いてガスオーブンにて 210 °C に加熱してゲル化して塩ビ鋼板を作製した。

【表1】

実施例	プラスチックの配合組成			
	ポリ塩化ビニル樹脂	可塑剤	安定剤	顔料
1	ポリ塩化ビニル樹脂 A 粒子径分布：0.5～3μm:15重量% 3～40μm:85重量% ピーク位置：1.0μm, 15μm 平均重合度：1,600	ジ2-ヒキカルカレート (DOP:アルコール成分の炭素数8) ジ2-ヒキカルジペート (DOA:アルコール成分の炭素数8)	5重量部 有機酸素系 3重量部	カーボンパラフ 1.5重量部
2	ポリ塩化ビニル樹脂 A 粒子径分布：0.5～3μm:20重量% 3～40μm:80重量% ピーク位置：1.8μm, 12μm 平均重合度：1,600	ジペノカルカレート (DHP:アルコール成分の炭素数7) ジ2-ヒキカルカレート (DOP:アルコール成分の炭素数8) ジイソニカルカレート (DINP:アルコール成分の炭素数9) ジイソニカルジペート (DOA:アルコール成分の炭素数9)	5重量部 Ba-Zn系 2重量部	カーボンパラフ 1.5重量部
3	ポリ塩化ビニル樹脂 A 粒子径分布：0.5～3μm:40重量% 3～40μm:60重量% ピーク位置：2.5μm, 8μm 平均重合度：1,600	ジ2-ヒキカルカレート (DOP:アルコール成分の炭素数8) ジイソニカルカレート (DINP:アルコール成分の炭素数9) ジ2-ヒキカルジペート (DOA:アルコール成分の炭素数8)	10重量部 Ba-Zn系 2重量部	酸化チタン 1.4重量部 酸化鉄 0.3重量部

【表2】

実施例	プラスチックの配合組成				
	ポリ塩化ビニル樹脂	可塑剤	安定剤	顔料	
4	ポリ塩化ビニル樹脂 A 粒子径分布；0.5～3μm:20重量% 3～40μm:80重量% ピーク位置；1.8μm, 12μm 平均重合度；1,600	ジ21-ヘキサフルカラート (DOP:カルコール成分の炭素数8) ジイリニカルカラート (DMP:カルコール成分の炭素数9) ジイデカルアジペート (DIA:カルコール成分の炭素数10)	5重量部 (DOP:カルコール成分の炭素数8) 20重量部 (DMP:カルコール成分の炭素数9) 15重量部 (DIA:カルコール成分の炭素数10)	Pb系 3重量部	酸化チタン 2重量部 ベンガラ 0.1重量部 カーボンブラック 0.01重量部
5	ポリ塩化ビニル樹脂 A 粒子径分布；0.5～3μm:20重量% 3～40μm:80重量% ピーク位置；1.8μm, 12μm 平均重合度；1,600	ジ21-ヘキサフルカラート (DOP:カルコール成分の炭素数8) ジイデカルアジペート (DIA:カルコール成分の炭素数10)	20重量部 (DOP:カルコール成分の炭素数8) 10重量部 (DIA:カルコール成分の炭素数10)	Ba-Zn系 2重量部	カーボンブラック 1.5重量部
6	ポリ塩化ビニル樹脂 A 粒子径分布；0.5～3μm:20重量% 3～40μm:80重量% ピーク位置；1.8μm, 12μm 平均重合度；1,600 ポリ塩化ビニル樹脂B 粒子径分布；10～50μm:95重量% ピーク位置；20μm 平均重合度；1,000	ジ21-ヘキサフルカラート (DOP:カルコール成分の炭素数8) ジイリニカルカラート (DMP:カルコール成分の炭素数9) ジイデカルアジペート (DIA:カルコール成分の炭素数10)	5重量部 (DOP:カルコール成分の炭素数8) 20重量部 (DMP:カルコール成分の炭素数9) 15重量部 (DIA:カルコール成分の炭素数10)	Pb系 3重量部	酸化チタン 2重量部 ベンガラ 0.1重量部 カーボンブラック 0.01重量部

【表3】

実施例	プラスチックの配合組成			
	ポリ塩化ビニル樹脂	可塑剤	安定剤	顔料
7	ポリ塩化ビニル樹脂A 粒子径分布：0.5～3μm:20重量% 3～40μm:80重量% ピーク位置：1.8μm, 12μm 平均重合度：1,600 ポリ塩化ビニル樹脂B 粒子径分布：1.5～50μm:95重量% ピーク位置：36μm 平均重合度：1,000	ジ21-ヒキシルアラート 20重量部 (DOP:アコール成分の炭素数8) ジイソ-ブチルアジペート 10重量部 (DIDA:アコール成分の炭素数10)	Ba-Zn系 2重量部	カーボンアラード 1.5重量部
8	ポリ塩化ビニル樹脂A 粒子径分布：0.5～3μm:40重量% 3～40μm:60重量% ピーク位置：2.5μm, 8μm 平均重合度：1,600 ポリ塩化ビニル樹脂B 粒子径分布：1.5～50μm:95重量% ピーク位置：36μm 平均重合度：1,000	ジ21-ヒキシルアラート 10重量部 (DOP:アコール成分の炭素数8) ジイソ-ブチルアジペート 10重量部 (DINA:アコール成分の炭素数9) ジ21-ヒキシルアジペート 15重量部 (DOA:アコール成分の炭素数8)	Ba-Zn系 2重量部	酸化チタン 1.4重量部 酸化鉄 0.3重量部

- 12 -

本発明の実施例 1 ~ 8 の方法により作製された塩ビ鋼板は、表 4 に示すようにプラスチゾルの粘度が低く塗装性が良好であり、得られた塗膜は高硬度でかつ低温衝撃加工性、耐圧痕性ならびに耐ブリード性に優れていた。

【表 4】

実施例	プラスチゾル の粘度 (cps)	塗膜厚 (μ m)	塗膜の特性			
			塗膜の硬度	低温衝撃加工性	耐圧痕性	耐ブリード性
1	8,500	80	○	96	○	○
2	7,000	100	○	95	○	○
3	6,500	150	○	93	○	○
4	6,500	200	○	93	○	○
5	6,000	150	○	95	○	○
6	4,300	200	○	93	○	○
7	4,000	150	○	95	○	○
8	5,800	150	○	93	○	○

比較例 1～11

めっき量 20 g/m² のクロメート処理を施された板厚 0.5 mm の電気亜鉛めっき鋼板の上に公知のアクリル／エポキシ樹脂系の接着剤を乾燥皮膜厚 5 μm 塗布した後、ガスオーブンにて 230 ℃ で焼き付けを行い冷却した表面に表 5～5 7 に示す配合のプラスチゾルを塗布し、続いてガスオーブンにて 210 ℃ に加熱してゲル化して塩ビ鋼板を作製した。

比較例 1～7 の方法の試験結果を表 8 に示す。

比較例 1 は、従来の 1 ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末 100 重量部に對してを用いて可塑剤量 30 重量部配合した場合であり、得られたプラスチゾル 10 の粘度が著しく高く、塗装が出来なかった。

比較例 2 は、従来の 1 ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末 100 重量部に對してを用いて可塑剤量 50 重量部配合した場合であり、得られたプラスチゾルの粘度は低く塗装性は良好であったが、塗膜硬度が低く耐圧痕性、耐ブリード性に劣った。

比較例 3 は、粒子径 0.5～3 μm の比率が高すぎる 2 ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末を用いた場合であり、可塑剤量 30 重量部の配合ではプラスチゾルの粘度が高く、塗装性、耐圧痕性が劣った。

比較例 4 は、粒子径 3～40 μm の比率が 90 % の 2 ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末を用いた場合であり、プラスチゾルの粘度は低いが、低温衝撃加工性、耐圧痕性が劣った。

比較例 5 は、粒子径 0.5～3 μm の比率が 20 重量 % でピーク位置が 0.8 μm の 2 ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末を用いた場合であり、プラスチゾルの粘度が高く、塗装性、耐圧痕性が劣った。

比較例 6 は、粒子径 3～40 μm の比率が 80 重量 % でピーク位置が 18 μm の 2 ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末を用いた場合であり、プラスチゾルの粘度は低く塗装性は良好であるが、低温衝撃加工性が劣った。

比較例 7 は、粒子径 3～40 μm の比率が 80 重量 % でピーク位置が 5 μm と小さい 2 ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末を用いた場合であり、プラスチゾルの粘度が高く、塗装性、耐圧痕性が劣った。

比較例 8 は、本発明の 2 ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末 A に対してアルコール成分の炭素数がそれぞれ 4 の可塑剤である D B P (ジイソブチルフタレート) 及び D I B A (ジイソブチルアジペート) の合計量が 30 重量部になるように配合した場合であり、プラスチゾルの粘度は低く塗装性には優れているが、

5 塗膜硬度が低く、耐圧痕性、耐ブリード性が劣った。

比較例 9 は、本発明の 2 ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末 A に対してアルコール成分の炭素数が 10 の可塑剤である D I D P (ジイソデシルフタレート) 及び D I D A (ジイソブチルアジペート) の合計量が 30 重量部になるように配合した場合であり、プラスチゾルの粘度が高く塗装性が不良であり、耐圧痕性が

10 劣った。

比較例 10 は、本発明の 2 ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末 A 50 重量部と本発明のポリ塩化ビニル樹脂粉末 B 50 重量部配合した場合であり、得られたプラスチゾルの粘度は低かったが塗装性が不良であり、低温衝撃加工性、耐圧痕性が劣った。

15 比較例 11 は、本発明の 2 ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末 A に対して粒子径 80 ~ 120 μm が 90 重量% でピーク位置が 100 μm の粗粒ポリ塩化ビニル樹脂粉末を配合した場合であり、得られたプラスチゾルの粘度は低かったが塗装性が不良であり、低温衝撃加工性、耐圧痕性が劣った。

【表5】

プラスチックの配合組成					
比較例	ポリ塩化ビニル樹脂	可塑剤	安定剤	カーボンブラック	顔料
1	ポリ塩化ビニル樹脂 粒子径分布：0.5～6μm:95重量% ピーク位置：1.8μm 平均重合度：1,600	ジ21チルキシカルボート (DOP:7ルコール成分の炭素数8) ジイデカルバジベート (DIDA:7ルコール成分の炭素数10)	20重量部 2重量部	Ba-Zn系 2重量部	1.5重量部
2	ポリ塩化ビニル樹脂 粒子径分布：0.5～6μm:95重量% ピーク位置：1.8μm 平均重合度：1,600	ジ21チルキシカルボート (DOP:7ルコール成分の炭素数8) ジイデカルバジベート (DIDA:7ルコール成分の炭素数10)	40重量部 2重量部	Ba-Zn系 2重量部	1.5重量部
3	ポリ塩化ビニル樹脂 粒子径分布：0.5～3μm:70重量% 3～40μm:30重量% ピーク位置：1.5μm, 13μm 平均重合度：1,600	ジ21チルキシカルボート (DOP:7ルコール成分の炭素数8) ジイデカルバジベート (DIDA:7ルコール成分の炭素数10)	20重量部 2重量部	Ba-Zn系 2重量部	1.5重量部
4	ポリ塩化ビニル樹脂 粒子径分布：0.5～3μm:10重量% 3～40μm:90重量% ピーク位置：1.5μm, 13μm 平均重合度：1,600	ジ21チルキシカルボート (DOP:7ルコール成分の炭素数8) ジイデカルバジベート (DIDA:7ルコール成分の炭素数10)	20重量部 2重量部	Ba-Zn系 2重量部	1.5重量部

【表6】

比較例	プラスチノルの配合組成			
	ポリ塩化ビニル樹脂	可塑剤	安定剤	着色料
5	ポリ塩化ビニル樹脂 粒子径分布：0.5～3μm:20重量% 3～40μm:80重量% ピーク位置：0.8μm, 13μm 平均重合度：1,600	ジ2イチカルボン酸ジカルボート (DOP:カルボール成分の炭素数8) ジイダカルボジペート (DIDA:カルボール成分の炭素数10)	20重量部 Ba-Zn系 2重量部	カーボンブラック 1.5重量部
6	ポリ塩化ビニル樹脂 粒子径分布：0.5～3μm:20重量% 3～40μm:80重量% ピーク位置：1.5μm, 18μm 平均重合度：1,600	ジ2イチカルボン酸ジカルボート (DOP:カルボール成分の炭素数8) ジイダカルボジペート (DIDA:カルボール成分の炭素数10)	20重量部 Ba-Zn系 2重量部	カーボンブラック 1.5重量部
7	ポリ塩化ビニル樹脂 粒子径分布：0.5～3μm:20重量% 3～40μm:80重量% ピーク位置：1.5μm, 5μm 平均重合度：1,600	ジ2イチカルボン酸ジカルボート (DOP:カルボール成分の炭素数8) ジイダカルボジペート (DIDA:カルボール成分の炭素数10)	20重量部 Ba-Zn系 2重量部	カーボンブラック 1.5重量部
8	ポリ塩化ビニル樹脂 A 粒子径分布：0.5～3μm:20重量% 3～40μm:80重量% ピーク位置：1.5μm, 13μm 平均重合度：1,600	ジイダカルボン酸ジカルボート (DRP:カルボール成分の炭素数1) ジイダカルボジペート (DIDA:カルボール成分の炭素数4)	20重量部 Ba-Zn系 2重量部	カーボンブラック 1.5重量部

[表7]

比較例	プラスチックの配合組成			
	ポリ塩化ビニル樹脂	可塑剤	安定剤	顔料
9	ポリ塩化ビニル樹脂 A 粒子径分布；0.5～3μm: 20重量% 3～40μm: 80重量% ピーク位置；1.5μm, 13μm 平均重合度；1,600	ジイデジカルケート (DIP:アルコール成分の炭素数0) ジイデジカルジペート (DIDA:アルコール成分の炭素数0)	20重量部 Ba-Zn系 2重量部	カーボンゾーライト 1.5重量部
10	ポリ塩化ビニル樹脂 A 粒子径分布；0.5～3μm: 40重量% 3～40μm: 60重量% ピーク位置；1.5μm, 13μm 平均重合度；1,600 ポリ塩化ビニル樹脂 B 粒子径分布； 1.5～5.0μm: 95重量% ピーク位置；36μm 平均重合度；1,000	ジエカルカルケート (DOP:アルコール成分の炭素数8) ジイデジカルジペート (DIDA:アルコール成分の炭素数10)	20重量部 Ba-Zn系 2重量部	カーボンゾーライト 1.5重量部
11	ポリ塩化ビニル樹脂 A 粒子径分布；0.5～3μm: 20重量% 3～40μm: 80重量% ピーク位置；1.5μm, 13μm 平均重合度；1,600 ポリ塩化ビニル樹脂 粒子径分布；80～120μm: 90重量% ピーク位置；100μm 平均重合度；800	ジエカルカルケート (DIP:アルコール成分の炭素数7) ジエカルカルケート (DOP:アルコール成分の炭素数8) ジイニカルケート (DINA:アルコール成分の炭素数9) ジイニカルジペート (DINA:アルコール成分の炭素数9)	5重量部 有機スズ系 2重量部	酸化チタン 1.0重量部 酸化鉄 0.8重量部

【表8】

比較例	プラスチックの粘度 (cps)	塗膜厚 (μm)	塗装性及び 塗膜の外観		塗膜の特性		
			塗装性	塗膜の硬度	低温衝撃加工性	耐圧痕性	耐ブリード性
1	10万以上	-	×	-	-	-	-
2	8,000	200	○	80	○	×	×
3	37,000	150	△	94	○	△	○
4	5,200	150	○	94	×	△	○
5	48,000	150	×	94	○	×	○
6	4,600	150	○	94	×	○	○
7	43,000	150	△	94	○	△	○

【表9】

比較例	プラスチックの粘度 (cps)	塗膜厚 (μm)	塗装性及び 塗膜の外観	塗膜の特性:			
				塗膜の硬度	低温衝撃加工性	耐圧痕性	耐ブリード性
8	4,600	150	○	88	○	△	×
9	20,000	200	△	94	○	△	○
10	3,600	150	×	94	×	△	○
11	3,000	200	×	94	×	×	○

- 20 -

産業上の利用可能性

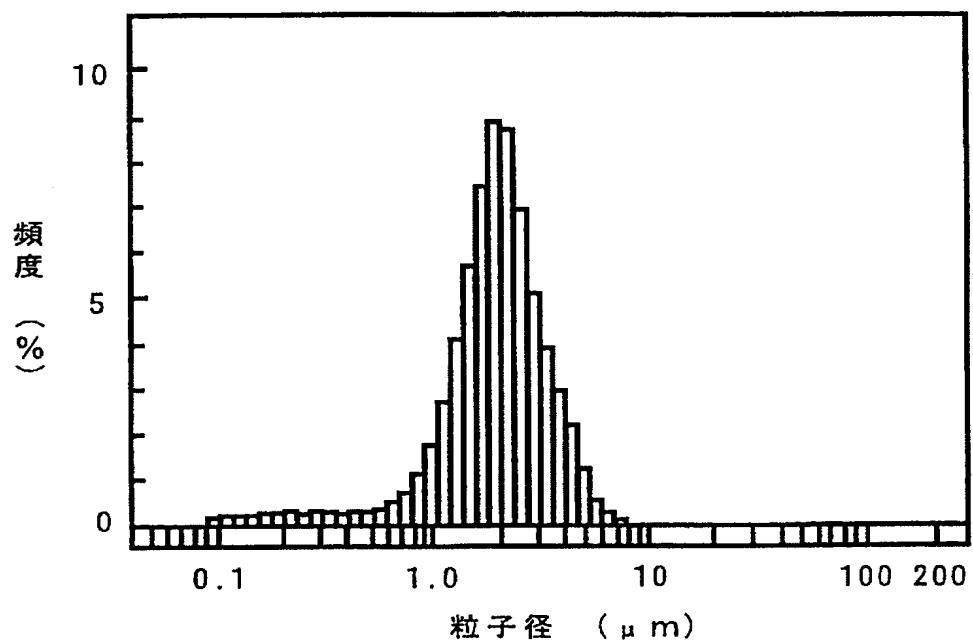
本発明の方法により、塗膜が高硬度でかつ低温衝撃加工性、耐圧痕性及び耐ブリード性などの特性に優れる塩ビ鋼板を効率よく安価に製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 95重量%以上が粒子径0.5～40μmであり、かつ15～40重量%が0.5～3μm未満で1～3μmにピークを有し、かつ55～80重量%が3～40μmで8～15μmにピークを有する2ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末A 100重量部に対して、可塑剤として炭素数7～9のアルコール成分から成るフタル酸エステル5～25重量部と炭素数8～10のアルコール成分から成るアジピン酸エステル5～15重量部でかつ総量として20～40重量部配合し、さらに公知の顔料、安定剤を配合したプラスチゾルを被覆することを特徴とする高硬度な皮膜を有する塩ビ鋼板の製造方法。
5
2. 95重量%以上が粒子径0.5～40μmであり、かつ15～40重量%が0.5～3μm未満で1～3μmにピークを有し、かつ55～80重量%が3～40μmで8～15μmにピークを有する2ピークタイプのポリ塩化ビニル樹脂粉末A 60～95重量部と90重量%以上が粒子径10～60μmであり、かつ20～40μmにピークを有するポリ塩化ビニル樹脂粉末B 5～40重量部でかつAとBの合計100重量部に対して、可塑剤として炭素数7～9のアルコール成分から成るフタル酸エステル5～25重量部と炭素数8～10のアルコール成分から成るアジピン酸エステル5～15重量部でかつ総量として20～40重量部配合し、さらに公知の顔料、安定剤を配合したプラスチゾルを被覆することを特徴とする高硬度な皮膜を有する塩ビ鋼板の製造方法。
15
20

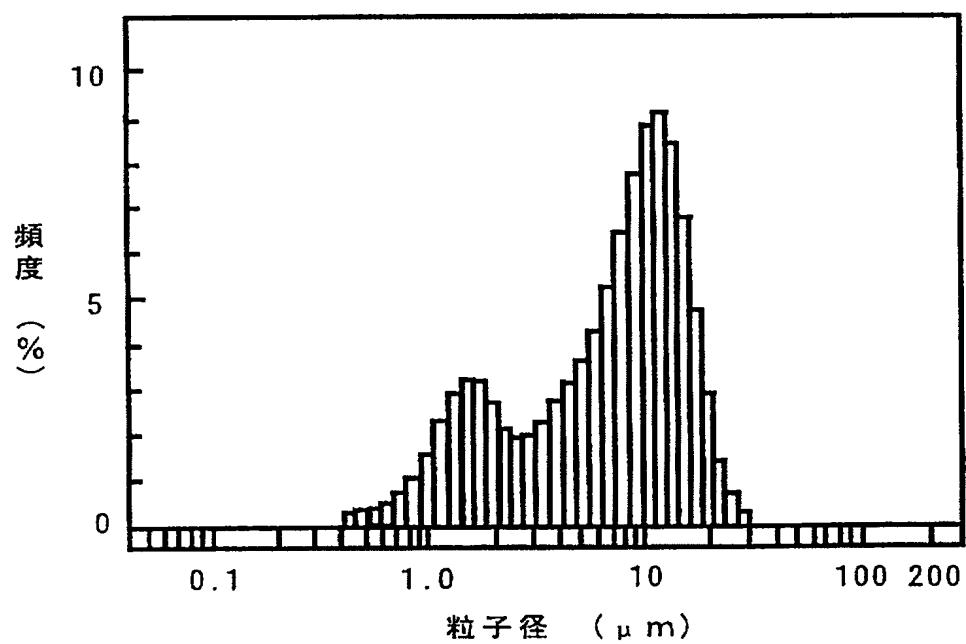
1/3

【図 1】



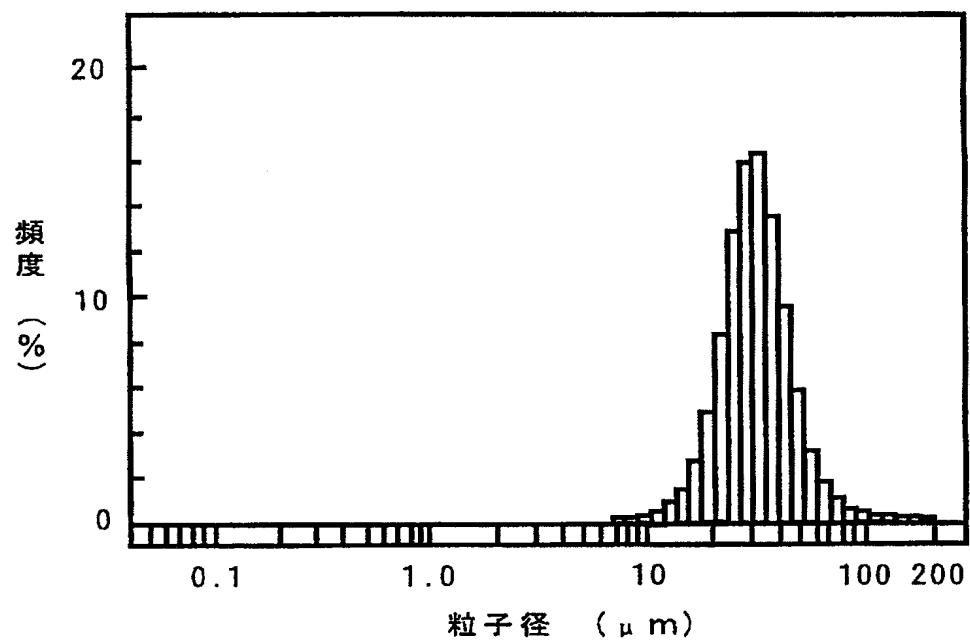
2/3

【図 2】



3/3

【図 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-50029, A (Aisin Chemical Co., Ltd.), March 2, 1993 (02. 03. 93) (Family: none)	1 - 2
A	JP, 5-65450, A (Honda Motor Co., Ltd., Cemedine Co., Ltd.), March 19, 1993 (19. 03. 93) (Family: none)	1 - 2
A	JP, 7-304923, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), November 21, 1995 (21. 11. 95) (Family: none)	1 - 2

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

• Special categories of cited documents:	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“E” earlier document but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
March 19, 1997 (19. 03. 97)

Date of mailing of the international search report

April 1, 1997 (01. 04. 97)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C 16 B 32B 15/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C 16 B 32B 15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-50029, A (アイシン化工株式会社) 2. 3月. 1993 (02. 03. 93)、(ファミリーなし)	1-2
A	JP, 5-65450, A (本田技研工業株式会社、セメダイン株式会社) 19. 3月. 1993 (19. 03. 93)、(ファミリーなし)	1-2
A	JP, 7-304923, A (積水化学工業株式会社) 21. 11月. 1995 (21. 11. 95)、(ファミリーなし)	1-2

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 03. 97

国際調査報告の発送日

01.04.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鶴野 研一

印

4F 7148

電話番号 03-3581-1101 内線 3431